

JP 49-10290  
Q81593

**Tetrafluoroethylene-hexafluoropropene copolymers - using di(haloacyl) peroxide polymn initiator**

**Patent Assignee:** DAIKIN IND LTD

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 49010290	A	19740129				197419	B
JP 78021036	B	19780630				197830	

**Priority Applications (Number Kind Date):** JP 7252335 A ( 19720525)

**Abstract:**

JP 49010290 A

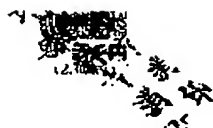
To increase suspension-polymn. efficiency of tetrafluoroethylene (I) and hexafluoropropene (II) in aq. media, the polymn. initiated in the absence of H<sub>2</sub>O, by using di(haloacyl) peroxides as the polymn. initiator. In an example, in a reactor, 1000 parts (II) was charged at 25 degrees to 9 kg/cm<sup>2</sup> gage pressure with 110 parts (I) kept for 1 hr at 9 kg/cm<sup>2</sup> with 2.2 parts trichlorofluoromethane soln. (0.8 g/ml) of H(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under supply of (I), mixed during 30 min with 1000 parts deionized H<sub>2</sub>O, and reacted further 4.5 hr to give 330 parts copolymer (11.2 wt.% II) granules with 8.4x10<sup>6</sup> poise apparent melt viscosity at 380 degrees.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1161548

**BEST AVAILABLE COPY**



特許 (特許法第38条ただし書)  
の規定による特許出願

昭和47年5月25日

特許庁長官 井土 成 久 殿

1 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン  
共重合体の製造法

2 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3 発明者

住所 大阪府高槻市藪川町2の12の15  
氏名 堀 元 正 博 (ほか3名)

4 特許出願人

住所 大阪府北区豊田3 新千代山ビル  
名称 (285) ダイキン工業株式会社  
代表者 土 屋 勝 夫

5 代理人

住所 大阪府北区豊田2の28 新千代山ビル  
氏名 (6522) 室田 朝 日 泰 宗 人

6 添付書類の目録

(1) 特 許 願 1冊  
(2) 明 細 書 1冊  
(3) 委 託 状 1冊  
(4) 図 1冊

47 052335

明 細 書

1 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体の製造法

2 特許請求の範囲

(1) ジ(ハロアシル)パーオキサイドを重合開始剤として水相媒体中においてテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンを共重合するにあたり、重合の開始を水が存在させることなく油状モノマーおよび「または」不活性溶媒系で行ない、重合開始後に水を添加して共重合せしめることを特徴とするテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体の製造法。

(2) 重合の開始を低温で行ない、重合開始後温度上昇せしめることを特徴とする特許請求の範囲項(1)に記載の方法。

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49 10290

④公開日 昭49.(1974) 1.29

①特開昭 47-52335

②出願日 昭47.(1972) 5.24

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

6947 45 260C12/1  
6947 45 260C12/2  
6653 45 260A273.1  
6653 45 260A14

3 発明の詳細な説明

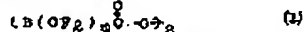
本発明は、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体の製造法に関する。さらに詳しくは、ジ(ハロアシル)パーオキサイドを重合開始剤として水相媒体中においてテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンを共重合するにあたり、その重合速度をいかに増大せしめる方法に関する。

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの共重合反応は、塊状、懸濁、乳化または溶液重合のいずれの方法によっても行ないうるが、一般に塊状重合は重合温度の調整が困難でありかつ反応器より共重合体の取出しが困難なため大規模の生産には不向きであり、懸濁は水相媒体中における懸濁あるいは乳化重合が行なわれる。とくに詳細な研究を必要とするはあい、あるのは塊状用のエマルジョンラックスを製造するはあいには乳化重合が行なわれるが、汎用の成形用粉末の製造には共重合

が好適である。

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの無機重合に用いる重合開始剤には、大別して無機系と有機系の2つのタイプがある。無機系重合開始剤として、たとえば過硫酸カリを単独またはこれと還元剤を組合わせていわゆるレッドクス系触媒として用いたばかりはいずれも重合体の末端部がカルボキシル基になり、酸性亜硫酸ソーダとのレッドクス系ではスルホン酸基をも生成するため、とくに酸基を減らした系の中であれば重合体の熱安定性がわるく、加熱により着色し、溶解粘度が異常に上昇して押出成形が不能となり、さらに加熱により大量の熱泡を伴うため成形、加工によつて成形体を製造しようとしてもその成形体は不透明な発泡体状のものとなつてしまう。とくにこの発泡の抑制は同様の触媒を使用しても他の重合体には現われない特殊な現象であつて、この問題を解決しないかぎりすぐれた性質を有する該無機重合体の有効な利用も望めない。これらの欠点を

充分となる。また、従来公知のフッ素を含まない有機過酸化物では重合体の収率が比較的低いことが多く、高圧、高圧を必要とするばかりも少なくない。したがつて前記モノマーの重合には一般にフッ素を含有する有機過酸化物を用いることが好ましくとされ、フッ素系有機過酸化物としてたとえば特開特許第255963号明細書中に一般式(1)



(ただし、Bは水素原子またはフッ素原子、mは2～24の整数である)を有するジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドを重合開始剤とする水の不存在下におけるエチレン系不飽和重合体の重合方法が知られているが、これらジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドは水が存在すると加水分解され、開始剤効率が強度に低下し、その結果重合体の重合率を低下する欠点があるため実用性なものではない。

本発明者は、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの水性懸濁重合でジ

特開昭49-10290の

改良するために、たとえば重合体のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体を融点以上、たとえば300～400℃の高圧で長時間加熱処理して揮発分を除き、溶融粘度を調整したのち押出などの成形に使用する方法(特公開34-8544号公報)や重合後の共重合体を熱水によつて処理して重合体末端を安定化する方法(特公開37-3127号公報)などが提案されているが、これらの方法は時間と労力とを要し、いずれも生産性、作業性の面で大きな欠点を有している。

かかる無機系の重合開始剤に比して有機過酸化物は一般に熱安定性の良好な重合体を生成しうることが知られており、一般のオレフィン系化合物の重合に使用される重合開始剤として多量のものが知られている。ところがテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの重合に重合開始剤としてフッ素を含まない有機過酸化物を使用すると、末端にフッ素を含まないラジカルが結合するため重合体の熱安定性が不

タクロフルオロアシル)パーオキサイドを使用すれば、分子量の高い重合体を高収率でうるることができることを見出し、特開昭44-31128号として特許出願中である。なお、該出願の分譲出願は特開昭46-5243号公報にて公開されている。

また本発明者は、前記ジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドを用いるテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンの水性懸濁重合に際しても前記一般式(1)で示されるジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドのうち、Bが次素原子のときmが6～8であるかBがフッ素原子または炭素原子であるときmが3～7であるジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドのほかに他、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンの水性懸濁重合の開始剤として有効に用いられることを見出し、特開昭45-8862号として特許出願中である。

本発明はこれら公知もしくは本発明者の従前にあるジ(パーフルオロアシル)パーオキサ

イドもしくはジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドを重合開始剤として用いるテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの水相懸濁重合において、その重合速度を促進する方法を提供するものである。

本発明の方法はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとのジ(ハロアシル)パーオキサイドを重合開始剤として用いる水相懸濁重合に際して、重合の開始を水が存在することなく静置モノマーおよび(または)不活性有機溶媒系で行ない、重合開始後に水を添加して懸濁重合せしめるものであり、該重合に際して重合の開始を低減で行ない重合開始後に温度を上昇せしめることも同時に適用できるものである。

本発明の方法によれば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの重合において、水の存在しない重合開始時の重合速度を水を添加したあとの水相媒体中での重合時に比べてもほとんど変化することなく維持できるも

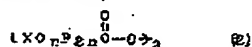
特開 昭49-10280(3)

のであつて、水の存在によつて加水分解を受けやすいジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドを重合開始剤として使用したばかりでも高い重合速度で重合反応を行ないうるものである。

一般にフルオロオレフィンの重合においては重合開始剤の濃度は重合反応の進むにつれて変化しそれとともに重合速度も変化するのが常であるが、本発明の方法によるときは重合開始剤の濃度の変化が重合速度に与したる影響を与ることなく、たとえば重合開始剤を追加して重合開始剤の濃度を増加したばかりや重合開始剤を過剰せず重合開始剤の濃度が漸次低下したばかりでも重合速度はほぼ一定に保たれる。この現象は一般の不飽和化合物のラジカル重合において解明されたものである。さらに本発明の方法においては重合開始剤の濃度を上昇せしめることによつて重合速度を高めることも可能である。

本発明の方法で使用するジ(ハロアシル)パーオキサイドはジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドまたはジ(パークロロフルオロアシル)

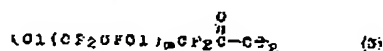
ル)パーオキサイドである。ここにジ(パーフルオロアシル)パーオキサイドは一般式(2)



(ただし、Xはフッ素原子、塩素原子または水素原子であり、nは2～8の整数である)を有する化合物であつて、たとえばジ(トリフルオロアセチル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロプロピオニル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロペンタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノニル)パーオキサイド、ジ(ジフルオロアセチル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーフルオロプロピオニル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーペンタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーノニル)パーオキサイド、ジ(クロロジフルオロアセチル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロプロピオニル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロペンタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロノニル)パーオキサイドなどがあげられる。

(ω-ハイドロパーヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロパーノニル)パーオキサイド、ジ(クロロジフルオロアセチル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロプロピオニル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロペンタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロパーフルオロノニル)パーオキサイドなどがあげられる。

またジ(パークロロフルオロアシル)パーオキサイドは一般式(3)



(ただし、 $n$ は1~10の整数である)で示される化合物であつて、たとえばジクロロベンタフルオロプロパノイルパーオキサイド、ジトリクロロオクタフルオロヘキサノイルパーオキサイド、ジテトラクロロウンデカフルオロオクタノイルパーオキサイド、ジペンタクロロテトラデカフルオロデカノイルパーオキサイド、ジウンデカクロロトリアコンタフルオロドデカノイルパーオキサイドなどがあるが、とくに $n$ が1~3のものが好ましい。さらに特開第46-5243号公報に開示されているパーオキサイドはいずれも本発明の方法に適用することができる。

一般に $n$ または $m$ が大となり分子鎖が長くなると、パーオキサイドの合成の各工程において生成物の収率が低減となり、パーオキサイドの溶剤に対する溶解性が低下するので、製品の製造や取扱い上不向であるが、反面、加水分解に対する安定性は向上する。すなわちいずれの系においても分子鎖が長いほど加水分解し難くなる。

オフロプロペンの含有割合、あるいは他の条件、たとえば重合の際の溶剤の使用等によつて左右される。一般に溶媒を使用しない場合は5~15kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力とするのが適当である。溶媒としてたとえばトリクロロトリフルオロエタンのごときものを使用する場合は、蒸気圧とモノマーとの割合によつても異なるが、0.5~15kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力とするのが適当である。

分子鎖の製造は開始剤の使用量によつて調節することもできるが、減圧移動槽を重合の初期または中期から使用して行なうことも可能である。また必要なら触媒安定剤および慣性剤を使用することもできる。

生成共重合体中のヘキサフルオロプロペンの割合は、周知のとおり、一般に重合槽中に存在するテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの割合によつて決定されるから、目的とする共重合体の組成に応じてその仕込割合を定めることが必要である。その仕込割合はテトラフルオロエチレン(Ⅰ)とヘキサフルオロプロ

ペン(Ⅱ)との反応性の比により決定することができる。同様の反応性の比はたとえば、25℃において、 $r_1 = 90$ 、 $r_2 = 0.01$ 、30℃において $r_1 = 43$ 、 $r_2 = 0.016$ である。

ジ(ヘキサフル)パーオキサイドの使用量は、重合開始段階において有効に作用する量が本発明の方法における重合速度を決定するので重要であり、開始剤量が多いと制御難され、その濃度の0.5~1%に比する割合が好められるが、実用上は目的とする共重合体中のテトラフルオロエチレン成分の割合や分子鎖に応じて適宜決定される。しかし適宜はモノマーに対して0.01~1% (重量比、以下同様)組成とするのが適当である。また重合反応中に液量追加することくしてもよい。

本発明の方法における重合温度としては使用する重合開始剤の分解速度を考慮して0~80℃、とくに15~30℃の範囲から選択することが好ましい。重合圧力は通常自然発生圧力であるが、これは重合温度、モノマー組成中のヘキサフル

ペン(Ⅱ)との反応性の比により決定することができる。同様の反応性の比はたとえば、25℃において、 $r_1 = 90$ 、 $r_2 = 0.01$ 、30℃において $r_1 = 43$ 、 $r_2 = 0.016$ である。

重合反応は、耐圧容器中にテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとを仕込み、あるいはさらに不活性溶媒を添加し、これに重合開始剤を添加することにより開始される。20~25℃での重合において、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体中のテトラフルオロエチレン単位の割合はほぼ次のごとくである。

モノマー混合液中のテトラフルオロエチレンの割合 (%)	共重合体中のテトラフルオロエチレン単位の割合 (%)
5	78
10	87
20	92

また不活性溶媒としてはテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロペンを溶解しうるものが適当であつて、たとえばトリクロロトリフルオロエタン、モノフルオロトリクロロメタン、その他の含フッ素溶媒が好ましいものとして例示される。しかしてその使用量はモノマーに対して500重量度以下の範囲から自由に選択できるが、必ずしも必須ではない。

重合操作は通常の方法を採用することができる。すなわち攪拌機つきのオートクレープを真空にし、内部の空気をチク索で置換し、ついでテトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロペンで置換したのち、計算量のテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンと、ばあいによつては有機溶媒とを注入し、重合開始剤を添加して重合を開始する。重合の進行とともに圧力が低下するから、低下した圧力を補うようにテトラフルオロエチレンあるいはこれとヘキサフルオロプロペンとを計算量混合した混合モノマーを追加してゆく。重合開始後10～

240分経度の間もしくは重合体の生成量が溶液の5～10%程度になつたとき、触媒液、脱メタールした水を仕込み水性懸濁重合を行なう。その概水とモノマーの割合は最終的に溶媒で1:1～10:1程度、よくに2:1～5:1程度とするのが適当である。水の添加に伴ない開始剤の濃度によつては開始剤効率が低下し、生成重合体の分子量が低下する傾向もあるので、その際分子量を低下させる必要があるなら、分子重量調節剤を添加すればよい。分子重量調節剤としては四塩化炭素、イソブタン、イソペンタンなどの低級パラフィン誘導体類が有効に使用できる。

重合平均重合度は理論的に次式で示される。

①分子重量調節剤のないばあい

$$P = \frac{(R_p / Y_{kd} S I_0) (e^{kd\tau} - 1)}{R_p \tau}$$

ただし、 $R_p$  : 重合速度 (モル/g・hr)

$\tau$  : 開始剤効率

$kd$  : 開始剤分解速度定数 (hr<sup>-1</sup>)

$I_0$  : 添加時の開始剤量 (モル/g)

$t$  : 時間 (hr)

②分子重量調節剤のあるばあい

$$P = \frac{(R_p / kd_c) \ln(e^{-kd\tau} + R_p Q / kd I_0) / e^{-kd\tau} (1 + R_p Q / kd I_0)}{R_p \tau}$$

$$Q = 0.5 \cdot \frac{(S)}{(M)}$$

ただし、 $Q$  : 平衡移動定数

$(S)$  : 分子重量調節剤濃度 (モル/g)

$(M)$  : 単量体濃度 (モル/g)

これらの式から、 $kd$ 、 $\tau$ 、 $Q$ が既知のものについては重合度の計算が可能である。代表的な開始剤の $kd$  (hr<sup>-1</sup>) は下表のごとくである。

開始剤	5 °C		25 °C	
	R-113中	R-113/水 (1/1)中	R-113中	R-113/水 (1/1)中
(H(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0086	0.0044	0.15	0.23
(H(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0079	0.051	0.15	0.20
(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0042	0.043	0.10	0.14
(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0077	0.0077	1.38	1.58

(注) R-113 : トリクロロトリフルオロエタン

水存在下の $\tau$ の値は下記のとおりである。

(H(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0
(H(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.001
(H(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.06
(O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.3

水不存下ではいずれも0.8程度で一定である。

$Q$ の値は、25°Cにおいて、

四塩化炭素	0.002
イソペンタン	0.6

である。

また触媒成分系には、適宜必要に応じてポリビニルアルコール、ナトリウム・カルボキシメチルセルロースなどの懸濁安定剤や緩衝剤ソーダ、ホウ砂などのpH調節剤を添加してもよい。

触媒成分系添加時の温度は、これを上昇せしめることにより、重合速度を一層と増大せしめることができ、すなわち、非水系での重合開始時においては前記のごとく0～35°C程度の低温を採用し、重合温度を一旦上昇してから、水を添

加しかつ昇温せしめて 20～80℃として重合を行なうことと重合温度増大のために好ましい。重合時の圧力については前記の重合開始剤について述べたところと同様である。重合時間は、目的とする共重合体の得率によるものももちろんであるが、重合開始剤の使用量、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロペンの仕込割合、ならびに重合温度によつて支配される。しかして通常は、2～100時間程度の範囲から決定される。なお重合反応中、触媒の存在が得るべきである。

しかして所定の共重合体得率に達したならば、モノマーを回収することによつて、断断状態ないし粒状断断状態の粗製テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体がえられる。

本発明の方法によつてえられるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体は、その製造工程や製造後処理したものを加熱成形する工程において溶融粘度を低下せしめず安定であり、また黒く着色することもない。

圧入して圧力を一定に保持して1時間反応を継続したのち、脱イオン水 1000 部を 30 分間かけて添加した。さらに 4.5 時間反応を継続したのち、残存モノマーを回収して生成ポリマーを取出し、湯水にて水洗、乾燥して 350 部の粒状断断共重合体を得た。このポリマー中のヘキサフルオロプロペンの含有率は 11.2% (重量%)、以下同様)、比溶融粘度は  $8.4 \times 10^4$  ポイズであつた。

なお、ポリマー中のヘキサフルオロプロペンの含有率は示差熱分析計(押華機検査株式会社製)を用い、カプセルに 20mg の試料を充填し、10℃/分の割合で昇温して記録された吸熱ピークを湯液により融点としたのはよい。共重合体中のヘキサフルオロプロペンの含有率 0～17 重量%の範囲)と融点との関係は添付図面に示される通りであり、添付図面より読みとつた。

また、比溶融粘度は、0.457kg/cm<sup>2</sup> の剪断圧力下に温度 380℃で測定したミカケ断断粘度を意味する。すなわち本明細書において示す比溶融粘度は、高化式フローテスターを使用して求

得(特開 49-10290 号)い(しかも本発明の方法は水素系の反応であるので溶融系の反応に比して工業的に好むべき有利である)など多くの利点を有しており、成形用材料その他の用途にもわけて有利に使用される。

つぎに実施例をあけて本発明の方法を説明する。実施例中において部とあるのはすべて重量部である。

#### 実施例 1

水 3000 部を収容できるジャケットつき攪拌式重合槽の内部空間を純チンゲルガスで充分置換したのちこれを排除し、ヘキサフルオロプロペン 1000 部を圧入し、温度を 25℃に昇温し、攪拌を開始した。ついでテトラフルオロエチレン 110 部を 9kg/cm<sup>2</sup> まで圧入し、これに重合開始剤としてジ(ω-ハイドロパーフルオロペンタノイル)パーオキサイド 11(0gP412007)202 のトリクロロフルオロエタン溶液 (0.8g/ml) 2.2 部を添加して重合を開始させた。重合が進行し圧力が低下すると純テトラフルオロエチレンを

めたもので、ポリマーを内径 9.5mm のシリンダーに充填し、温度 380℃に 5 分間保つたのち、5kg のピストン荷重下に内径 2.1mm、長さ 8mm のオリフィスを通して押出すときの吐出速度 (R/分) で 53150 を測つてえた値である。

#### 比較例 1

脱イオン水を重合の最初から存在せしめただけの実施例 1 と同様にして実験を行なつた。その結果、重合速度はきわめて遅く、6 時間重合を継続したのち、えられたポリマーは 14 部にとどまらなかつた。該ポリマー中のヘキサフルオロプロペンの含有率は 12.8%、比溶融粘度は  $1 \times 10^4$  ポイズ以下で事実上測定不能であつた。

#### 実施例 2

重合開始剤としてジ(ω-ハイドロパーフルオロペンタノイル)パーオキサイドに代えてジ(トリクロロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイドのトリクロロフルオロエタン溶液 (0.8g/cc) 3.5 部を使用したほかは実施例 1 と同様にして実験を行なつた。その結果、340

部のポリマーをえた。該ポリマー中のヘキサフルオロプロペンの含量は11.6%、比溶解粘度は $2.6 \times 10^5$  ポイズであつた。

#### 比較例 2

脱イオン水を重合の最初に存在せしめた段かは実施例2と同様にして実験を行なつた。その結果190部のポリマーをえた。該ポリマー中のヘキサフルオロプロペンの含量は11.6%、比溶解粘度は $1.3 \times 10^4$  ポイズであつた。

#### 実施例 3

脱イオン水を添加するまえに四氯化炭素50部を注入し、同時に圧力を $8.4 \text{ kg/cm}^2$ に保持し重合時間を6時間とした。圧力は実施例1と同様にして実験を行ない、320部のポリマーをえた。該ポリマー中のヘキサフルオロプロペンの含量は11.8%、比溶解粘度は $9 \times 10^4$  ポイズであつた。

本実施例によりえられたポリマーは溶解液と塑状粉末との混合物であるが、該ポリマーは押出成形機により直接ペレット化することができ

プロペン含量（重量%）との関係を示すグラフである。

特許出願人 グイキン工務株式会社  
代理人 齊藤七郎・日暮 稔 太

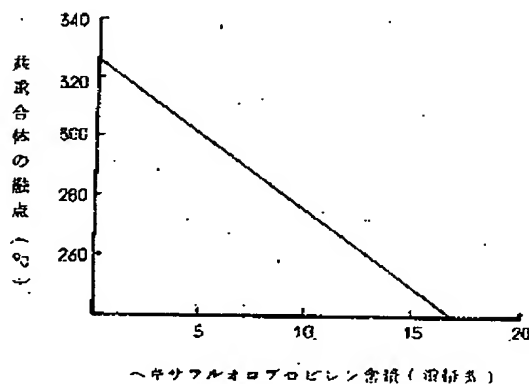
特開第49-10280(7) だ。その部ポリマーの溶解粘度の变化は記らず、このペレットから圧縮、押出、射出成形などの手段によつて種々の成形品をえた。

#### 実施例 4

重合開始剤としてジ(トリクロロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイドのトリクロロフルオロエタン部材(0.8g/g) 3.5部を使用した段かは実施例1と同様にして温度25°Cで重合を継続させた。30分間経過したのち温度を急遽に35°Cまで上昇させ、同時に圧力を $10.7 \text{ kg/cm}^2$ とした。ついで重合開始後1時間を経過したのち、四氯化炭素30部を添加し、圧力を $10.2 \text{ kg/cm}^2$ に減らし、ただちに脱イオン水1000部を30分間かけて注入し、反応を4.5時間継続した。えられたポリマーは1020部であり、比溶解粘度は $3 \times 10^4$  ポイズであつた。

#### 4 図面の簡単な説明

図面はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体の融点とヘキサフルオロ





特許第48-10290(8)

## 7 前記以外の発明者

手続補正書(自発)

住 所 アヤカシヤシヤシヤシヤ  
兵庫県尼崎市東口園巴 800  
氏 名 オダ タロウ ヒロ  
住 市 トヨナカシヤシヤシヤシヤ  
大阪府豊中市新千原南町1の1  
氏 名 カタ シン スケ  
住 市 セツアシビトヤ  
大阪府大阪市一津原 400  
氏 名 サカ イシロウ ジ  
氏 名 前 井 正 二

昭和47年7月25日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

## 1 事件の表示

昭和47年特許第52335号

## 2 発明の名称

アトチフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン

共重合体の製造方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区梅田8 新阪急ビル

名 称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 土 屋 義 男

## 4 代理人

住 所 大阪市北区豊崎町2の26 新千代田ビル

氏 名 (6522) 弁護士 明 日 奈 京 太

## 5 補正の対象

本件補正に添付した明細書の「発明の詳細な  
説明」の欄

## 6 補正の内容

- (1) 本願明細書9頁末行の「パーペンタノイル」を「パーフルオロペンタノイル」と補正する。
- (2) 同10頁1行の「パーヘキヤノイル」を「パーフルオロヘキサノイル」と補正する。
- (3) 同10頁2行の「パーヘプタノイル」を「パーフルオロヘプタノイル」と補正する。
- (4) 同10頁3～4行の「パーオクタノイル」を「パーフルオロオクタノイル」と補正する。
- (5) 同10頁5行の「パーノニル」を「パーフルオロノニル」と補正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**